



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.23—2006
代替 GB/T 6730.23—1986

铁矿石 钛含量的测定 硫酸铁铵滴定法

Iron ores—Determination of titanium content—
The ferric ammonium sulfate titrimetric method

2006-11-01 发布

2007-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 6730 的本部分代替 GB/T 6730.23—1986《铁矿石 钛含量测定 硫酸铁铵滴定法》。

本部分与 GB/T 6730.23—1986 比较,主要变化如下:

- 本部分采用二氧化碳气体作保护气体。原标准采用氮气作保护气体;
- 原标准采用复杂的洗气保护装置。本部分采用在钛还原过程中用盖氏漏斗加饱和碳酸氢钠溶液密封保护,为防止滴定时三价钛被氧化,在还原钛之前加入饱和硫酸铵使之与三价钛形成较稳定的络合物,并作了相应的条件试验;
- 原标准在用重铬酸钾基准溶液标定硫酸铁铵标准溶液过程中使用了汞盐,对人体和环境有一定的危害,本部分采用光谱纯的二氧化钛标定硫酸铁铵标准溶液;
- 原标准采用铝箔还原钛时,铝箔的量定为 3 g。本部分定为:钛含量在 1.00%~3.00%时铝箔用量为 2 g,钛含量在 3.00%~9.00%时铝箔用量为 3 g;
- 原标准试样分解时用的是过氧化钠。本部分试样分解时采用的是氢氧化钠垫底,上面覆盖过氧化钠;
- 本部分通过 9 个实验室的精密度试验,确定出方法的重复性、再现性的回归方程。而原标准使用允许差。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:攀枝花钢铁有限责任公司。

本标准主要起草人:刘红英、钱裕祥、颜启光。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:GB/T 6730.23—1986。

铁矿石 钛含量的测定

硫酸铁铵滴定法

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围



GB/T 6730 的本部分规定了用硫酸铁铵滴定法测定铁矿石中钛含量。

本标准适用于天然铁矿石、铁精矿和造块，包括烧结产品中钛含量的测定。测定范围（质量分数）：1.00%～9.00%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6730 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682—1992，neq ISO 3696:1987）

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备（GB/T 6730.1—1986，idt ISO 7764:1985）

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法（GB/T 10322.1—2000，idt ISO 3082:1998）

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶（GB/T 12806—1991，eqv ISO 1042:1983）

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管（GB/T 12808—1991，eqv ISO 648:1977）

3 原理

试样用氢氧化钠和过氧化钠熔融，水浸取，过滤消除钒和钨的干扰，在适当的酸性溶液中，在保护气氛下，用铝箔将四价钛还原为三价钛，以硫氰酸盐为指示剂，用硫酸铁铵标准溶液滴定，借此测定钛量。

4 试剂

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水，符合 GB/T 6682 的规定。

4.1 过氧化钠，细粉。

4.2 氢氧化钠。

4.3 铝箔，99.5%。

4.4 混合熔剂：2份无水碳酸钠和1份硼酸，于105℃烘干，研细，混匀。

4.5 二氧化钛，99.99%。850℃灼烧1h，置于干燥器中冷却，贮存。

4.6 盐酸， ρ 约1.19 g/mL。

4.7 盐酸，1+1。

4.8 盐酸，5+95。

4.9 硫酸， ρ 约1.84 g/mL。

4.10 硫酸，1+1。

- 4.11 硫酸,5+95。
- 4.12 氢氧化钠溶液,20 g/L。
- 4.13 硫氰酸铵溶液,500 g/L。
- 4.14 饱和硫酸铵溶液。
- 4.15 饱和碳酸氢钠溶液。
- 4.16 二氧化钛标准溶液

按表 1 配制不同浓度的二氧化钛标准溶液,标定不同浓度的硫酸铁铵标准滴定溶液。

表 1 二氧化钛标准溶液配制

二氧化钛标准溶液浓度/(mg/mL)	二氧化钛称样量/g
0.50	0.25(准确至 0.000 1 g)
1.00	0.50(准确至 0.000 1 g)
1.50	0.75(准确至 0.000 1 g)

按表 1 称取不同量的光谱纯二氧化钛(4.5)置于放有约 3 g 混合熔剂(4.4)的铂金坩埚内,用玻棒搅匀,再覆盖约 2 g 混合熔剂(4.4),置于马弗炉中,于 1 000℃保温 30 min~40 min,取出置于盛有 50 mL 硫酸(4.10)的烧杯中,加热浸取,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,摇匀。

4.17 硫酸铁铵标准滴定溶液

4.17.1 配制

按表 2 配制不同浓度的硫酸铁铵标准滴定溶液,测定不同的钛含量。

表 2 硫酸铁铵标准滴定溶液配制

钛含量(质量分数)/%	硫酸铁铵标准溶液/(mol/L)	称样量/g
1.0~3.0	0.01	4.80
>3.0~6.0	0.02	9.60
>6.0~9.0	0.025	12.00

按表 2 称取不同量的硫酸铁铵〔NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O〕,置于 1 000 mL 烧杯中,加 500 mL 水,慢慢加入 50 mL 硫酸(4.9),加热溶解,滴加 3 滴~5 滴高锰酸钾溶液(1 g/L),煮沸,冷却后,移入容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.17.2 标定

移取 20.00 mL 钛标准溶液(4.16),置于 500 mL 锥形瓶中。加 50 mL 水,20 mL 饱和硫酸铵(4.14),40 mL 盐酸(4.7),20 mL 硫酸(4.10),以下按 7.4.2~7.4.3 款进行。同时标定 3 份,3 次极差不超过 0.10 mL,取平均值。同时做空白试验。

按式(1)计算硫酸铁铵标准滴定溶液对钛的滴定度:

$$T = \frac{m}{V_1 - V_{01}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T——1 mL 硫酸铁铵标准滴定溶液相当于钛的量,单位为克(g);

m——移取的钛量,单位为克(g);

V₁——标定时所消耗硫酸铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₀₁——空白试验所消耗硫酸铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5 仪器

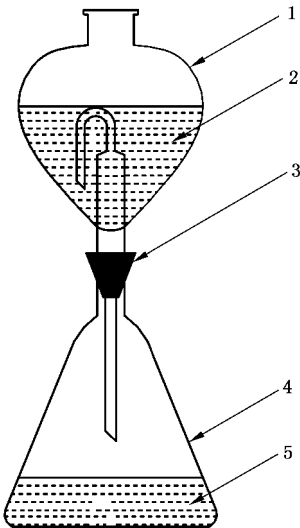
除非另有规定,所有移液管和容量瓶应是符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 规定。

实验室常用仪器以及：

5.1 刚玉坩埚。

5.2 实验装置

三价钛的防氧化保护装置如图 1 所示。



- 1——盖氏漏斗(容积为 100 mL)；
- 2——饱和碳酸氢钠溶液；
- 3——橡胶塞；
- 4——锥形瓶(500 mL)；
- 5——试液。

图 1 试验装置图



6 取样和制样

6.1 实验室试样

分析用实验室样品应按 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于 100 μm 。矿石中化合水或易氧化物含量高时,粒度应小于 160 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

将实验室样充分混合,采用份样缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 中的规定,将试样在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行干燥。

7 分析步骤

7.1 测定次数

按照附录 A,对同一预干燥试样,至少独立测定 2 次。

注：“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中,此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

称取 0.25 g 预干燥试样(6.2),精确至 0.000 1 g。

注：称取预干燥试样时要快,以避免再次吸湿。

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

将试料置于含有约 1.5 g 氢氧化钠(4.2)和 1.0 g 过氧化钠(4.1)垫底的刚玉坩埚中,加约 1.5 g 过氧化钠(4.1)覆盖试样,在电炉上烘烤至焦黄,在约 700℃~730℃熔融 7 min~10 min,取出稍冷。

7.4.2 还原

用水冲净坩埚外壁,于 400 mL 烧杯中用 80 mL~100 mL 热水浸取,盖上表皿,待反应完全后,取下表皿,洗出坩埚。将溶液加热煮至无小气泡时,以中速滤纸过滤。用氢氧化钠溶液(4.12)洗涤沉淀 4 次~5 次,弃去滤液。将保留的坩埚,置于原烧杯中,加 30 mL 盐酸(4.7)浸洗,取出坩埚用水洗净,将溶液加热,趁热倒在分离过滤的沉淀上溶解沉淀。溶液收集在预先盛有 25 mL 硫酸(4.10)的 500 mL 锥形瓶中,用热盐酸(4.8)洗净原烧杯及滤纸至无铁离子[用硫氰酸铵溶液(4.13)检查]。

向锥形瓶内加 30 mL 盐酸(4.7),加入 20 mL 饱和硫酸铵溶液(4.14),再加水至体积约为 150 mL,加热至约 60℃取下,将折成小块的铝箔(4.3)(钛含量在 1.00%~3.00%时铝箔用量为 2 g,钛含量在 3.00%~9.00%时铝箔用量为 3 g)放入溶液中,准备好加有饱和碳酸氢钠溶液(4.15)的盖氏漏斗,待铝箔快反应完时(溶液呈浅灰色,仍有少量铝箔在反应),立即盖上准备好的盖氏漏斗,加热煮沸至溶液完全清亮,取下,流水冷却至室温(注意观察盖氏漏斗中饱和碳酸氢钠溶液的量,不能少于盖氏漏斗的三分之二,并不断补充)。

7.4.3 滴定

取下盖氏漏斗,加 5 mL 硫氰酸铵溶液(4.13),立即用硫酸铁铵标准滴定溶液(4.17)滴定至褐红色(突变点),记下硫酸铁铵标准溶液消耗的体积。

8 结果计算

8.1 按式(2)计算试样中钛含量 $\omega(\text{Ti})$ (质量分数),以百分数表示:

$$\omega(\text{Ti})(\%) = \frac{T \times (V_2 - V_{02})}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T ——1 mL 硫酸铁铵标准溶液相当于钛的量,单位为克(g);

V_2 ——滴定时试液所消耗硫酸铁铵标液的体积,单位为毫升(mL);

V_{02} ——滴定时随同试样空白所消耗硫酸铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样量,单位为克(g)。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和允许差

本分析方法的精密度用以下回归方程式¹⁾表示:

$$R_d = 0.026\ 03 + 0.008\ 107X \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$P = 0.096\ 00 + 0.014\ 75X \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\sigma_d = 0.007\ 7 + 0.002\ 7X \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\sigma_L = 0.060\ 1 + 0.006\ 5X \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——预干燥试样的钛含量,以质量分数表示,计算如下:

——实验室内,按公式(3)、(5)计算,其为两次重复测定结果的算术平均值。

——实验室间,按公式(4)、(6)计算,其为两个实验室最终测量结果的算术平均值。

1) 参见附录 B 和附录 C。

- σ_d ——实验室内重复测定的标准偏差；
 σ_L ——实验室间的标准偏差；
 R_d ——实验室内重复测定的允许差(重复性)；
 P ——实验室间的允许差。

8.2.2 分析结果的确定

按照附录 A 中步骤,根据公式(2)计算独立重复测量结果,与重复测定允许差(R_d)进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室按照 8.2.2 中规定的相同步骤报告结果后,计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果；
 μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果；
 μ_{12} ——最终结果的平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$ (见 8.2.1), 最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用有证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值 A_c 比较。如:

- a) $|\mu_c - A_c| \leq C$, 测量值与标准值之间无显著差异。
b) $|\mu_c - A_c| > C$, 测量值与标准值之间有显著差异。

式中:

- μ_c ——标准样品的测量值；
 A_c ——标准样品的标准值；
 C ——该值取决于所使用标准样品的种类。

对通过实验室间确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c)} \dots\dots\dots (8)$$

式中 $V(A_c)$ 是标准值 A_c 的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \dots\dots\dots (9)$$

注: 除非已确证该标准值没有偏差, 否则不应采用此类标准样品。

8.2.5 最终结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值,也可按附录 A 中的规定进行操作,计算到小数点后第五位,并按下列方法修约到小数点后第三位:

- a) 当小数的第四位数字小于 5, 舍去此数, 第三位数字不变。
b) 当小数的第四位数字是 5, 而第五位数字不是 0, 或当小数的第四位数字比 5 大, 第三位数字进 1。
c) 当小数的第四位数字是 5, 而第五位数字是 0, 舍去 5, 第三位数字是 0、2、4、6、8 时, 第三位数字不变, 如果第三位数字是 1、3、5、7、9, 则第三位数字进 1。

8.3 氧化物换算系数

$$\omega(\text{TiO}_2)(\%) = 1.668\omega(\text{Ti})(\%) \dots\dots\dots (10)$$

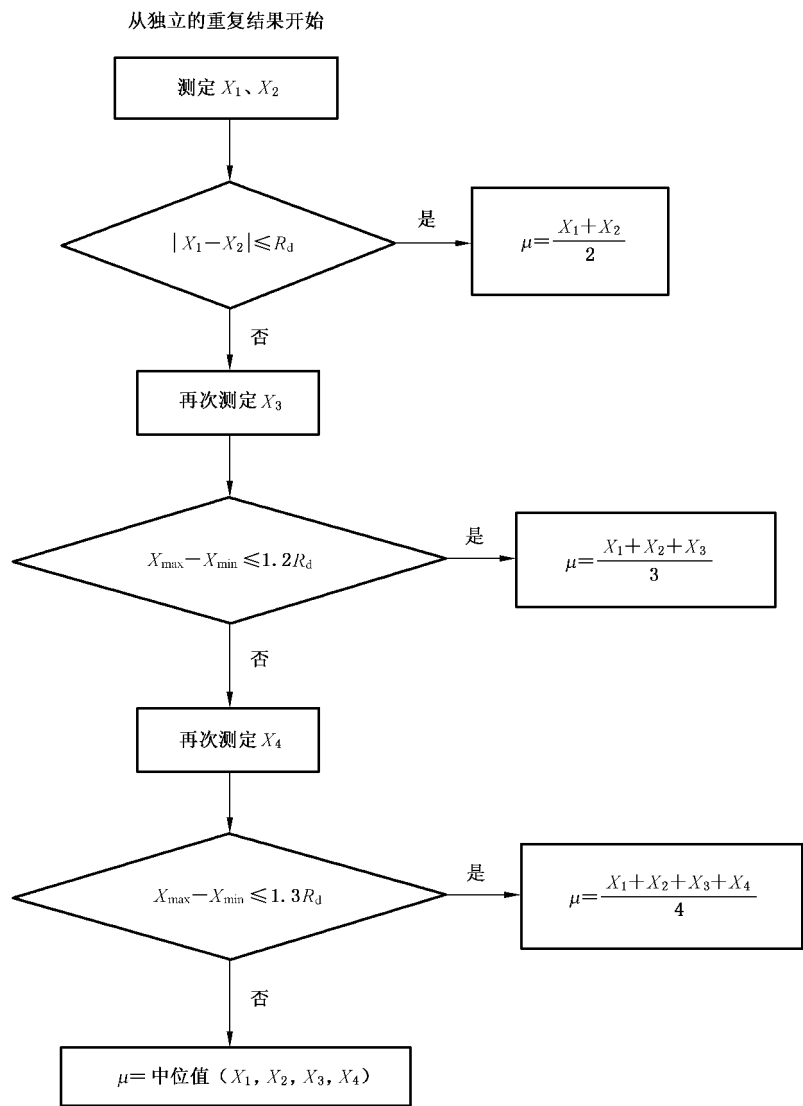
9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本标准的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品的名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性在本标准中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。



附录 A
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图



注：R_d 见 8.2.1 中定义。

图 A. 1

附 录 B
(资料性附录)

重复性和允许差方程式的推导

8.2.1 中的回归方程式是 2004 年由国内 9 个实验室对 7 个铁矿石试样(见表 2)所做的精密度分析试验结果推导出来的。

精密度数据见附录 C 中图示。

试验所用的试样见表 B.1。

表 B.1 精密度试验用试样

试样	二氧化钛含量(质量分数)/%
块矿	1.400
粉矿	2.405
钒钛尾矿	7.445
钒钛磁铁矿	9.760
钒钛磁铁矿	10.63
钒钛磁铁矿精矿	12.41
磁铁精矿	15.44

附 录 C
(资料性附录)
通过精密度分析试验得到的精密度数据

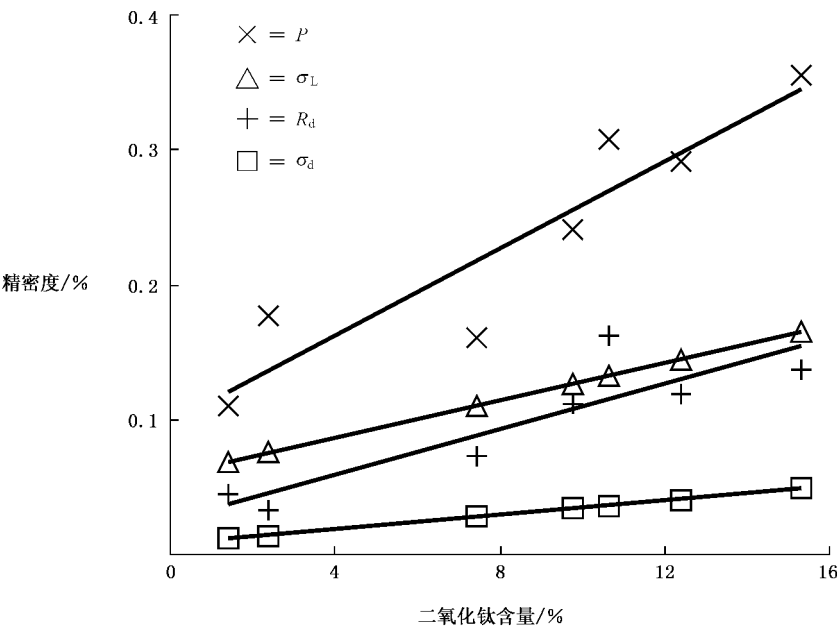


图 C.1 用最小二乘法将精密度与二氧化钛含量拟合

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 钛含量的测定
硫酸铁铵滴定法

GB/T 6730.23—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

电话:(010)51299090、68522006

2007年3月第一版

*

书号:155066·1-28994

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68522006



GB/T 6730.23—2006